

511, 300

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091326 A1

(51) 国際特許分類: C08L 7/00, 9/00,
C08K 5/00, 5/17, C01C 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05197

(22) 国際出願日: 2003 年4 月23 日 (23.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-121109 2002 年4 月23 日 (23.04.2002) JP
特願2002-121110 2002 年4 月23 日 (23.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都 中央区 京橋一丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩船 盛一郎

(IWAFFUNE, Seichiro) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都 小平
市 小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術セン
ター内 Tokyo (JP). 前田 弘実 (MAEDA, Hiroshi) [JP/JP];
〒187-8531 東京都 小平市 小川東町 3-1-1 株式会
社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤本 英介, 外 (FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒
100-0014 東京都 千代田区 永田町二丁目 14 番 2 号
山王グランドビルディング 3 階 317 区 藤本特許法
律事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITIONS CONTAINING RUBBER-CONTAINING COAGULUMS AND PROCESSES FOR PRO-
DUCTION OF THE COAGULUMS

(54) 発明の名称: ゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法

(57) Abstract: A rubber composition containing a rubber-containing coagulum prepared from a natural rubber serum which was not utilized in the production of natural rubber according to the prior art and contains useful components such as anti-aging agent, which composition is reduced in the content of badly influential components causative of scorch and can exert the properties inherent in natural rubber at the maximum; and processes for producing the rubber-containing coagulums. The rubber composition is, for example, a composition which comprises a rubber component (A) consisting of at least one member selected from among natural rubber and diene-base synthetic rubbers and a rubber-containing coagulum component (B) obtained by subjecting a serum prepared by centrifuging a natural rubber latex to drying and coagulation.

(57) 要約: 今まで悪影響を与えていた加硫スコーチ性などの成分を減らして、天然ゴムの物性を最大限に発揮せしめると共に、天然ゴム中に取り込まれずにきた老化防止成分などの有用な成分である天然ゴムのしょう液(漿液、セラム成分)を含むゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法などを提供する。このゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物としては、ゴム成分を配合してなり、該ゴム成分が、天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分(A)と、天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られるゴム成分含有凝固物からなる成分(B)とを含有したものの構成されるものが挙げられる。

WO 03/091326 A1

明 細 書

ゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法

5 技術分野

本発明は、天然ゴムのしょう液〔漿液（セラム液）〕に含まれるゴム成分に悪影響を及ぼしせしめる成分を減らすと共に、老化防止効果等の有用な成分を有効利用したゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法、並びに、天然ゴム中に取り込まれずにきた天然ゴムのしょう液に含まれる有用な成分を取り込んだ天然ゴム混合物を含むゴム成分を配合したゴム組成物、及び、上記天然ゴム混合物となるゴム成分凝固物の製造方法に関する。

背景技術

一般に、天然ゴムは、タイ・マレーシア・インドネシアなどの熱帯諸国で産出されている。天然ゴムは、その優れた物理的性質のため、ゴム産業、タイヤ産業界において幅広く、かつ、大量に使用されている。

天然ゴムは、タッピングー凝固ー洗浄（水洗い）ー脱水ー乾燥ーパッキングの順で生産されており、その産出種、グレード等に分けられている。

従来より、天然ゴムの製造工程としては、天然ゴム各種等級品の国際品質包装標準（通称グリーンブック）における格付けによるリブド・スモーク・シート（RSS）と、技術的格付けゴム（TSR）とに大別されている。

RSSでは、タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを酸等によりゴム成分を凝固（USS）せしめて、ゴム成分（固形ゴム）、セラム成分（天然ゴム漿液）、沈積物とに分離し、固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴムを約60℃で5～7日間の乾燥（スモーキング）を行なっている。また、TSRでは、タッピング後、天然ゴムラテックスのゴム成分を自然凝固（CL）せしめて、ゴム成

分（固形ゴム）、セラム成分（天然ゴム漿液）、沈積物とに分離し、固形ゴムを水洗し、脱水後、この固形ゴムを 110℃～140℃で数時間の熱風乾燥を行っている。

なお、上記各方法において、凝固前に採取された天然ゴムラテックスに安定剤としてアンモニア等のアルカリを加える場合もある。

上記各方法において、生ゴム（固形ゴム）を採取した残りのセラム成分（天然ゴム漿液）、沈積物は、今までほとんど利用されずに河川などに廃棄され、水質汚濁などの原因となっている。

上記セラム成分（天然ゴム漿液）には、イノシトール、炭水化物、 α -グロブリン等のタンパク質、糖類、アンモニア源、ミネラル、グルタチオン、酵素、核酸などのゴム成分に対しても有用な成分、悪影響を及ぼす成分が含まれており、例えば、老化防止効果がある成分も含まれていることが古くから知られていた。

従来のプロセスである酸凝固させた後のしょう液（漿液、セラム成分）に利用については、過去、改質剤、肥料等の利用が知られているが、酸凝固工程を経過しないで直接乾燥する直接乾燥法と比べてその効果は小さいことが検討からわかった。

しかしながら、直接乾燥したセラム成分をゴム組成物の添加物として使用した場合、加硫に対して、スコーチ性などを非常に悪化させ、配合の自由度がなくなる点に課題がある。また、このセラム成分を用いる場合、保管時の硬化反応を促進して製品として長期間安定した物性（粘度等）を得ることは難しい点に課題がある。

一方、天然ゴムの酸凝固後の漿液と直接セラム層を凝固させた場合、直接凝固のほうが長時間の耐熱老化性が優れているものであった。

しかしながら、セラム分を含むゴムは、加硫速度が速すぎる点に課題があり、更に改良する必要があるものである。

他方、天然ゴムの特徴として低発熱性があり、これはタイヤのケース部材、ト

レッドのベースゴムなどに要求される重要な因子である。RSSを越える発熱性の良いゴムが望まれているが、従来の天然ゴム製造法ではこれを越えられないのが現状である。

そのため、配合面での工夫、低ロス化剤の使用、練り条件で対応しているのが現在の姿となっている。今後、化石エネルギー節約でさらに低燃費志向になるほどそのニーズは増すものとなっている。

本発明は、上記従来技術の課題等について、これを解消しようとするものであり、第1目的として、採取された天然ゴムに含まれる老化防止効果等の発揮せしめる有用成分であるセラム成分（天然ゴム漿液）を有効に利用するために、今まで悪影響を与えていた加硫スコーチ性を改良し、天然ゴムの物性を最大限に発揮せしめると共に、天然ゴム中に取り込まれずにきた有用な成分である天然ゴムのしょう液（漿液、セラム成分）を有効利用したゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法を提供するものであり、更に、第2目的として、天然ゴム中に取り込まれずにきたセラム液（天然ゴム漿液）に含まれる長時間の耐熱老化性改良成分を維持させながら加硫速度を速くする成分をより減らして、優れた特性を有する天然ゴム混合物を含むゴム成分を配合したゴム組成物、及び、上記天然ゴム混合物となるゴム成分凝固物の製造方法を提供するものである。

発明の開示

本発明者らは、上記従来技術の課題等を解決するため、鋭意検討した結果、ゴム成分として、天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分（A）と、採取された天然ゴムラテックスから特定のプロセスで得られたゴム成分含有凝固物成分とを含有することなどにより、上記第1目的のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物、該ゴム成分含有凝固物の製造方法が得られることに成功し、本第1発明を完成するに至ったのであり、また、ゴム成分にタッピング後

のセラム成分を含む天然ゴムラテックスを特定温度以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴム混合物を含有せしめることにより、上記第2目的の優れた特性を有するゴム組成物、並びに、上記ゴム成分含有凝固物の製造方法を得ることに成功し、本第2発明を完成するに至ったのである

5 。

すなわち、本発明（第1発明及び第2発明）は、次の(1)～(16)に存する。

(1) ゴム成分を配合してなり、該ゴム成分が、天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分（A）と、天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られるゴム成分含有凝固物からなる成分（B）とを含有することを特徴とするゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。

(2) 前記成分（A）が、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンゴムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記(1)に記載のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。

(3) 前記成分（B）の量が全ゴム成分の0.5重量%～40重量%であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。

(4) 前記成分（A）がスチレンーイソプレン共重合体ゴムであり、さらに、アミン系の老化防止剤を配合することを特徴とする上記(1)～(3)の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。

(5) 天然ゴムを含むゴム成分を配合してなり、該天然ゴムの少なくとも一部が天然ゴムラテックスを90℃以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴム混合物〔成分（C）〕であることを特徴とするゴム組成物。

(6) 前記ゴム成分が、更にジエン系合成ゴムを含んでなることを特徴とする上記(5)に記載のゴム組成物。

(7) 前記ジエン系合成ゴムが、イソpreneゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記

(5)又は(6)記載のゴム組成物。

(8) 前記成分 (C) の量が全ゴム成分の 0.5 重量%～100 重量%であることを特徴とする上記 (5)～(7) の何れか一つに記載のゴム組成物。

(9) 前記成分 (C) に、更に天然ゴム用恒粘度剤を添加してなる上記 (5)～(8) の何れか一つに記載のゴム組成物。

(10) 前記天然ゴム用恒粘度剤が、下記一般式 (I) で表わされるヒドラジド化合物であることを特徴とする上記 (9) に記載のゴム組成物。



(ただし、式 (I) 中の R は、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

(11) 天然ゴムラテックスを遠心分離する工程と、得られたしょう液を凝固させる工程と、凝固させたしょう液を乾燥する工程とを有するゴム成分含有凝固物の製造方法。

(12) 天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる工程と、得られた凝固物をクラム化する工程と、クラム化した凝固物を乾燥する工程とを有するゴム成分含有凝固物の製造方法。

(13) 前記凝固工程が、薄膜蒸留乾燥機、ドラムドライヤ、ベルト乾燥機のいずれかを用いて行なわれることを特徴とする上記 (11) 又は (12) に記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

(14) 前記凝固工程が、90℃以上で行なわれることを特徴とする上記 (11)～(13) の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

(15) 前記乾燥工程がバケット式乾燥機又はベルト式乾燥機を用いて行なわれることを特徴とする上記 (11)～(14) の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

(16) 更に、クレーパー工程及び／又はシュレッダー工程を有することを特徴とする上記(11)～(15)の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

5 以下に、本第1発明及び第2発明の実施の形態を発明ごとに詳しく説明する。

本第1発明のゴム組成物は、ゴム成分を配合してなり、該ゴム成分が、天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分(A)と、天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られるゴム成分含有凝固物からなる成分(B)とを含有することを特徴とするものである。

また、本第1発明の上記成分(B)となるゴム成分含有凝固物の製造方法は、天然ゴムラテックスを遠心分離する工程と、得られたしょう液を凝固させる工程と、凝固させたしょう液を乾燥する工程とを有することを特徴とするものである。

15 本第1発明における成分(A)は、天然ゴム及び合成ゴムの少なくとも一種(各単独又はこれらの混合物、以下同様)からなるものである。

用いることができる天然ゴムとしては、特に限定されず、RSS、TSRなどの各グレードの各種天然ゴムを用いることができる。

用いることができる合成ゴムとしては、特に限定されず、各種合成ゴムを用いることができる。合成ゴムとしては、ジエン系合成ゴムが好ましく、中でも、耐熱性改良の点から、イソプレングム(IR)、スチレンーブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンーイソプレン共重合体ゴム(SIR)から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

25 本第1発明における成分(B)は、天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られるゴム成分含有凝固物からなるものであり、このゴム成分含有凝固物の製造は天然ゴム

ラテックスを遠心分離する工程と、得られたしょう液を凝固させる工程と、凝固させたしょう液を乾燥する工程とを経ることにより得ることができる。

原料となる天然ゴムラテックスとしては、タッピングした天然ゴムラテックスそのもの、若しくはアンモニアなどのアルカリを加えて安定化したものが挙げられる。

これらの天然ゴムラテックスを用いて遠心分離機で遠心分離して天然ゴム中に取り込まれずにきた有用な成分である天然ゴムのしょう液（漿液、セラム成分）を抽出する。

遠心分離機としては、例えば、連続型の遠心分離機などが挙げられ、また、その遠心分離条件としては、G a 回転数として6 5 0 0～7 5 0 0程度回転すればよい。

得られたしょう液（漿液、セラム成分）を凝固させる凝固工程は、乾燥前の固形物を得るために行うものであり、例えば、薄膜蒸留乾燥機、ドラムドライヤ、ベルト乾燥機のいずれかを用いて行なうことができる。

用いることができる薄膜蒸留乾燥機としては、櫻製作所社製の縦型ハイエバポレーターなどが挙げられる。

また、ドラムドライヤとしては、例えば、ロール表面にブレードをつけ、ロール内側を水蒸気又は電気ヒーターで加熱し連続的にラテックスを滴下させる装置を備えたものであり、具体的には二軸式ドラムドライヤなどにより天然ゴムラテックス又は予熱した天然ゴムラテックスを連続的に乾燥することなどが挙げられる。

更にベルト乾燥機としては、例えば、無端コンベアベルトの上部又は無端コンベアベルトを挟むように上下にヒーター等の乾燥器、送風機を備えたものであり、コンベアベルト上に採取した天然ゴムラテックスを薄く延ばして連続的に乾燥することなどが挙げられる。

本第1発明における上記ドラムドライヤ等の乾燥機などを用いて行う天然ゴム

ラテックスを凝固させる温度としては、90℃以上、好ましくは、110～135℃の温度で、凝固せしめる時間は5分以内、好ましくは、2分以内で行うことが望ましい。なお、蒸発凝固させる温度が90℃未満であると、凝固物の水分含有量が多くなり、途中でセラム有効成分が流失し、好ましくない。

- 5 上記工程で得られた凝固させたしょう液を乾燥する工程は、再乾燥する工程にて、加硫促進物質を失活させるために行うものであり、例えば、バケット式乾燥機又はベルト式乾燥機を用いて行なうことができる。

バケット式乾燥機としては、例えば、通常のTSR製造に使用する乾燥機、具体的には、SPHERE社製のSingle Box Dryer Model
10 CRDSが挙げられる。

また、ベルト式乾燥機としては、コンベア式ドライヤ、例えば、遠赤外線装置、または、マイクロウェーブ装置を備えたものが挙げられる。

- 上記凝固物は、配合ゴムの練り安定性、物性安定性の点から天然ゴム混合物の水分率が好ましくは、1.5%以下、更に好ましくは、0.8%以下となるまで
15 乾燥することが望ましい。

本第1発明では、上記凝固工程で凝固させた凝固物を乾燥する前に、均一な乾燥の点から、該凝固物はクレーパー工程及び／又はシュレッダー工程を経ることが望ましく、それぞれの工程で水による有効成分の流失を抑えることが望ましい。

- 20 クレーパー工程としては、例えば、凝固物に水洗なしでクレーパーに数回かけることなどが挙げられる。

また、シュレッダー工程としては、水槽を使用せずに、シュレッダー後ゴムを集めることなどが挙げられる。

- 本第1発明のゴム組成物において、上記で得られたゴム成分含有凝固物（成分
25 B）の含有量は、全ゴム成分全量に対して、0.5重量%～40重量%、好ましくは、3～30重量%、更に好ましくは、5～20重量%とすることが望ましい

このゴム成分含有凝固物（成分B）の含有量が0.5重量%未満であると、耐熱老化改良効果がなくなり、また、40重量%を越えると、破壊物性が低下し、好ましくない。

- 5 また、本第1発明のゴム組成物において、好ましくは、老化防止効果の継続の点から、成分（A）がイソプレンゴムであり、さらに、アミン系の老化防止剤を配合することが望ましい。

アミン系の老化防止剤としては、例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのアミン・ケトン系老化防止剤、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、p, p'-ジクミルジフェニルアミンなどのジアリルアミン系老化防止剤、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン系老化防止剤などが挙げられる。

10

15

このように構成される本第1発明では、ゴム成分が、上述の天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分（A）と、上述の天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られるゴム成分含有凝固物からなる成分（B）とを含有することにより、今まで悪影響を与えていた加硫スコーチ性を改良し、天然ゴムの物性を最大限に発揮せしめると共に、天然ゴム中に取り込まれずにきた有用な成分である天然ゴムのしょう液（漿液、セラム成分）を含むゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物及び該ゴム成分含有凝固物の製造方法が得られ、これにより、環境を汚さずに、採取された天然ゴムに含まれる老化防止効果等の発揮せしめる有用成分であるセラム成分（天然ゴム漿液）を有効に利用することができるものとなる。

20

25

すなわち、本第 1 発明では、天然ゴムラテックスにより得られるしょう液（セラム成分）の乾燥工程を 2 段階にすること、乾燥によりセラム成分に 5 % ほど含まれる天然ゴム（NR）を凝固物として取り出す、乾燥－凝固プロセスを第一段階とし、第二段階に乾燥機の乾燥工程、好ましくは、クレーパー、シュレッダー、を通して乾燥することで目的のゴム成分含有凝固物を含有するゴム組成物を得ることができる。上記乾燥工程では、通常と異なり、クレーパー、シュレッダーの水洗は行わずに、未乾燥クラムにするものである。これは乾燥を急激に行わないことで、ゴム成分に悪影響を及ぼす成分となる加硫速度を速める脂質成分の分解を十分に促進することによりその悪影響成分を減らすことができるものとなる。また、上記乾燥工程等における温度設定は、天然の老化防止成分に対しては影響は少ないものである。

また、本第 1 発明では、成分（B）のゴム成分含有凝固物を含有することで、さらに長時間、耐熱老化性を上げることができるものとなる。通常、ゴムの老化防止剤はアミン系、特に p-ジフェニルアミン系が広範で使用されているが、この老化防止効果は長期間の熱老化で減少し、効果を失うものである。本発明では、遠心分離セラム凝固物（成分 B）を含有することで、さらに長時間耐熱老化性を向上させることができるものである。すなわち、本第 1 発明となる凝固物を含有するゴム組成物では、p-ジフェニルアミン系老化防止剤を含む配合系ポリマーに特定量の範囲で使用するにより、長時間老化後の破壊特性の保持効果を示し、かつ、加硫促進効果は使用可能な範囲となる。更に、これらのアミン系老化防止剤の配合量を減らしても同等以上の長時間熱老化を得ることができ、資源の有効活用に役立つこととなる。

更に、本第 1 発明では、従来の RSS などの天然ゴムを用いたものよりも、良い発熱性を示し、さらに長時間での耐熱老化防止化性を有するものとなる。本発明のゴムを今までの NR に全置換、若しくは一部置換をすることで、低発熱性、耐熱性を改良することができることとなる。すなわち、本発明では、遠心分離に

よりレジン成分をなくすこと、これにより始めはかなり劣る発熱性がRSS近くまで回復することとなり、遠心分離で濃縮部分を使うことで、これを酸凝固するとRSSと同じレベルのものができ、さらに、酸を経由せずに直接凝固させることで発熱性の良いゴムを得ることができるものとなる。

- 5 また、本第1発明方法では、簡単な工程を経ることにより、上記特性を有するゴム成分含有凝固物が製造することができるものとなる。

 なお、本第1発明のゴム組成物には、必要に応じて、充填剤、補強剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、樹脂等の任意成分を含有させることができ、タイヤ用ゴムを始めとする各種ゴム製品に好適に用いることができる。

10

 次に、本第2発明のゴム組成物は、天然ゴムを含むゴム成分を配合してなり、該天然ゴムの少なくとも一部が天然ゴムラテックスを90℃以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴム混合物〔（成分（C））〕であることを特徴とするものであり、また、本第2発明のゴム成分含有凝固物の製造方法は、天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる工程と、得られた凝固物をクラム化する工程と、クラム化した凝固物を乾燥する工程とを有することを特徴とするものである。

15

 本第2発明におけるゴム成分は、天然ゴムを含有し、該天然ゴムには天然ゴムラテックスを90℃以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴム混合物〔（成分（C））〕を含むことが必要である。

20

 本第2発明におけるゴム成分には、上記天然ゴム混合物〔（成分（C））〕を含む天然ゴムの他に、各種の合成ゴムを用いることができる。好ましくは、ポリマー相溶性の点からジエン系合成ゴムを用いることが好ましい。

 用いることができるジエン系合成ゴムとしては、例えば、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴムから選ばれる少なくとも一種が挙げられ、特に、耐熱性の改良の点から

25

、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴムから選ばれる少なくとも一種が望ましい。

本第2発明における天然ゴム混合物〔成分(C)〕は、タッピング後、採取した天然ゴムラテックスを酸等により凝固せしめることなく、セラム液（天然ゴム
5 漿液）を含む天然ゴムラテックスを90℃以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得ることができ、具体的には、本発明方法となる天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる工程と、得られた凝固物をクラム化する工程と、クラム化した凝固物を乾燥する工程を経ることにより得ることができる。

本第2発明等に用いる天然ゴムラテックスは、タッピングした天然ゴムラテックスそのもの、若しくはアンモニアなどのアルカリを加えて安定化したもの、または、遠心分離機で遠心分離した濃縮天然ゴムラテックスなど挙げられ、これらのゴム濃度（Dried rubber content; DRC）は固形分換算で5wt%以上のものが
10 挙げられる。

これらの天然ゴムラテックスを凝固させる手段（蒸発凝固させる工程）は、有用なセラム液（天然ゴム漿液）を天然ゴム中に取り込むために行うものであり、
15 例えば、上記第1発明で詳述した薄膜蒸留乾燥機、ドラムドライヤ、ベルト乾燥機のいずれかを用いて行なうことができる。

本第2発明において乾燥機などを用いて行う天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる温度としては、90℃以上、好ましくは、110～135℃の温度で、凝固
20 せしめる時間は5分以内、好ましくは、2分以内で行うことが望ましい。なお、蒸発凝固させる温度が90℃未満であると、凝固物の水分含有量が多くなり、途中でセラム有効成分が流失となり、好ましくない。

上記天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる工程で得られた凝固物をクラム化する方法（クラム化する工程）は、均一な乾燥のために行うものであり、例えば、
25 クレーパー工程及び／又はシュレッダー工程を経ることにより行うことができ、それぞれの工程で水による有効成分の流失を抑えることが望ましい。

クレーパー工程としては、例えば、水を使用せず、クレーパーに数回かけることなどが挙げられる。

また、シュレッダー工程としては、水槽を使用せずに、シュレッダー後のゴムを集めることなどが挙げられる。

- 5 次いで、上記クラム化した凝固物を乾燥する手段（クラム化した凝固物を乾燥する工程）は、再乾燥で加硫促進物質を失活させるために行うものであり、例えば、バケット式乾燥機又はベルト式乾燥機を用いて行なうことができる。

バケット式乾燥機としては、例えば、通常のTSR製造に使用する乾燥機、具体的には、SPHERE社製のSingle Box Dryer Model
10 CRDSが挙げられる。

また、ベルト式乾燥機としては、コンベア式ドライヤ、例えば、遠赤外線装置、または、マイクロウェーブ装置を備えたものが挙げられる。

- 上記クラム化した凝固物の乾燥は、配合ゴムの練り安定性、物性安定性の点から、天然ゴム混合物の水分率が好ましくは、1.5%以下、更に好ましくは、0
15 .8%以下となるまで乾燥することが望ましい。

本第2発明では、上記クラム化した凝固物を乾燥する工程前に、均一な乾燥の点から、更に乾燥後の天然ゴム混合物をクレーパー工程及び／又はシュレッダー工程を経ることが望ましい。

- 本第2発明では、得られた天然ゴム混合物（成分C）には、天然ゴム用恒粘度
20 剤を含有せしめることが好ましい。

採取した天然ゴムラテックスには、上記有用な成分が含有される他、ゲル化を促進するアミノ酸などの成分が含まれているので、採取した天然ゴムラテックスに恒粘度剤を含有せしめ、具体的には、ミキサー、混練機等を用いて混練せしめることにより、天然ゴムラテックスに優れた恒粘度効果を付与せしめることが
25 できるものとなる。

天然ゴム用恒粘度剤の含有させる時期・手段としては、例えば、上記採取した

天然ゴムラテックスの凝固前に添加するか、または乾燥する前に浸漬又はスプレーで散布するか、更に乾燥後ドライプリブレイカで行うことなどが挙げられる。

用いることができる天然ゴム用恒粘度剤としては、例えば、セミカルバジド、ジメドン（1，1－ジメチルシクロヘキサン－3，5－ジオン）、下記一般式（

5 I）で表されるヒドラジド化合物が挙げられる。



（ただし、式（I）中のRは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、アリール基を示す。）

上記一般式（I）で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、ブチルヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、
10 パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、シクロプロピルヒドラジド、シクロヘキシルヒドラジド、シクロヘブチルヒドラジド、フェニルヒドラジド（ $C_6H_5-CONHNH_2$ ）、安息香酸ヒドラジド、o－，m－，p－トリルヒドラジド、乳酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド、p－メトキシフェニルヒドラジド、
15 3，5－キシリルヒドラジド、1－ナフチルヒドラジドからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

好ましい天然ゴム用恒粘度剤としては、優れた分散性及び恒粘度効果の更なる向上の点から、脂肪酸ヒドラジド、特に、ラウリン酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジドが望ましい。

20 本第2発明では、前記各種の天然ゴム用恒粘度剤は、単独又は2種以上組合わせて用いることができ、その配合量は、NRラテックス乾燥分100重量部に対して、0.001重量部以上、好ましくは、0.01～3重量部であることが望ましい。

これらの恒粘度剤の配合量を0.001重量部以上とすることにより、更なる
25 恒粘度効果を発揮することができ、ゴム物性低下などの悪影響を生じることなく、本発明の目的とする更なる効果を得るためである。

本第2発明のゴム組成物において、上記で得られた天然ゴム混合物〔成分（C）〕の含有量は、全ゴム成分全量に対して、0.5重量%～100重量%、好ましくは、2～80重量%、更に好ましくは、5～70重量%とすることが望ましい。

- 5 この天然ゴム混合物〔成分（C）〕の含有量が0.5重量%未満であると、耐熱老化性改良効果がなくなり、好ましくない。

このように構成される本第2発明のゴム組成物では、タッピング後の天然ゴムラテックスを凝固させずに、天然ゴム中に取り込まれずにきたセラム液（天然ゴム漿液）に含まれる長時間の耐熱老化性改良成分を維持させながら加硫速度を速くする成分をより減らして、優れた特性を有する天然ゴム混合物（成分A）を含むゴム成分を配合したゴム組成物が得られることとなる。

10

また、本第2発明方法では、簡単な工程を経ることにより、上記特性を有する天然ゴム混合物〔成分（C）〕となるゴム成分凝固物が製造することができるものとなる。

- 15 更に、タッピング後の天然ゴムラテックス等に天然ゴム用恒粘度剤を含有せしめてなる天然ゴム混合物〔成分（C）〕を含むものでは、更に分子量が高く、かつ、ポリマーゲル量も少なく、優れた恒粘度効果を有する天然ゴム混合物（成分A）を含むゴム組成物が得られることとなる。

なお、本第2発明のゴム組成物には、必要に応じて、充填剤、補強剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、樹脂等の任意成分を含有させることができ、タイヤ用ゴムを始めとする各種ゴム製品に好適に用いることができる。

20

実施例

- 25 以下に、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的かつ詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1～2、比較例 1～4 及び参考例、本第 1 発明〕

下記表 1 に示される配合組成のゴム組成物を調製した。また、下記表 1 に示される凝固物 A～D は、下記により調製したものをを用いた。なお、下記表 1 の配合組成の配合単位は「重量部」である。

- 5 得られた実施例 1～2 及び比較例 1～4、参考例のゴム組成物について、下記方法により、ムーニースコーチタイム (MST)、発熱指数及び耐熱老化性 (耐熱老化指数) について評価した。

これらの結果を下記表 1 に示す。

〔凝固物 A～D の調製〕

- 10 (凝固物 A)

クローン種 GT-1、 NH_3 0.4 wt % 処理ラテックスをギ酸を加えて pH 4.7 にして凝固した後 8 時間放置し、クラッシャー、クレーパー (水なし) 3 回通し、シュレッダー (水なし) 1 回通し、バケット乾燥機で $110^\circ\text{C} \times 210$ 分乾燥したもの。この凝固物 A の水分率は 0.4 % であった。

- 15 (凝固物 B)

クローン種 GT-1、 NH_3 0.4 wt % 処理ラテックスをドラムドライヤー、表面温度 135°C でロール間隔を 0.1 mm にして 1 分間処理して乾燥させたもの。この凝固物 B の水分率は 0.5 % であった。

(凝固物 C)

- 20 クローン種 GT-1、 NH_3 0.4 wt % 処理ラテックスをドラムドライヤー、表面温度 135°C でロール間隔を 0.3 mm にして 20 秒間処理、この時の水分率 15 %、この凝固物をクレーパー (水なし) 3 回通し、シュレッダー (水なし) 1 回通し、バケット乾燥機で $110^\circ\text{C} \times 210$ 分乾燥したもの。この凝固物 C の水分率は 0.5 % であった。

- 25 (凝固物 D)

クローン種 GT-1、 NH_3 0.4 wt % 処理ラテックスをラテックスセパレ

ーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られたセラム分をドラムドライヤー、表面温度135℃でロール間隔を0.3mmにして20秒間処理、この時の水分率15%であった。この凝固物をクレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、バケ

5 ット乾燥機で110℃×210分乾燥したもの。この凝固物Dの水分率は0.5%であった。

〔ムーニースコーチタイム（MST）の評価方法〕

JIS K6300-1994に準拠し、125℃にて測定して得られた t_5 の値を、比較例1を100として指数表示した。数値が小さいほどムーニースコーチタイムが短く、作業性が悪いことを示す。

10

〔発熱指数の測定方法〕

室温（25℃）でのレジリエンスをとり、比較例4を100にした時を指数表示した。数値が大きいほど、低発熱性を意味する。

〔耐熱老化性の評価方法〕

15 下記式により算出した耐熱老化指数により評価した。指数が高いほど、耐熱老化性に優れていることを示す。

耐熱老化指数 = [(加硫シートをギアオープン中100℃72時間で熱老化した後の引っ張り破断強度) / (何も処理しない時の破断強度)] × 100

なお、破断強度は、JIS 3号ダンベル状試験片を用い、JIS K6251

20 - 1993に準拠して測定した。

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	参考例	実施例 2
IR2200*1	100	90	90	90	90	90	90
凝固物A	—	10	—	—	—	—	—
凝固物B	—	—	10	—	—	—	—
凝固物C	—	—	—	10	—	—	—
凝固物D	—	—	—	—	10	10	10
カーボンブラックN110	50	50	50	50	50	50	50
アロマチックオイル	3	3	3	3	3	3	3
樹脂*2	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 (6C) *3	1	1	1	1	1	—	0.5
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤 (DZ) *4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1	1	1	1	1	1	1
遅延剤 (PVI) *5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MST	28.1	27.0	14.0	27.0	24.0	36.0	32.0
発熱指数	100	99	96	100	101	102	101
老化物性指数	43	45	52	46	52	42	51

*1: イソブレンゴム (ジェイエスアール社製)

*2: C₅系石油樹脂 (日石ネオポリマー120、日本石油化学社製)

*3: N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル) -p-フェニレンジアミン

*4: N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアスルフェンアミド

*5: N-(cyclohexylthio) phthalimide

上記表 1 の結果から明らかなように、比較例 1 は凝固物を配合しないゴム組成物であり、また、酸凝固した NR では比較例 2 のように老化に対するメリットないことが判明した。更に、直接ドラムドライヤーで凝固した NR は、比較例 3 のように老化物性を改良させるが、スコーチが早いことが判る。比較例 4 では酸凝固により MST は改良されるが老化に対して効果がないことが判る。

これに対して、ドラムドライヤーで凝固—半乾燥して、バッチ乾燥させた NR は実施例 1 のようにスコーチが改良され、熱老化防止性の良さも両立していることが判明した。

また、老化防止剤 (6 C) を配合しない参考例では、セラム分の効果が出てこないことが判る。凝固物 D を配合した実施例 1 のゴム組成物は、スコーチ性を改良し、熱老化防止性に優れることが判った。老化防止剤 (6 C) の配合量を半分にしても凝固物 D が 10 重量部は配合されてなる実施例 2 は、比較例 1 よりも良好となり、老化防止剤の配合量を半減しても同等の耐熱老化効果がでることが判った。

〔実施例 3 及び比較例 5 ～ 7、第 1 発明〕

下記表 2 に示される配合組成のゴム組成物を調製した。また、下記表 2 に示されるゴム A ～ D は、下記により調製したものをを用いた。なお、下記表 2 の配合組成の配合単位は「重量部」である。

得られた実施例 3 及び比較例 5 ～ 7 のゴム組成物について、上記方法により、ムーニースコーチタイム (MST)、発熱指数及び耐熱老化性 (耐熱老化指数) について評価した。

これらの結果を下記表 2 に示す。

(ゴム A)

NR (RSS # 3、素練りゴム)

(ゴム B)

クローン種 GT-1、NH₃O. 4 wt % 処理ラテックスをドラムドライヤー

、表面温度135℃でロール間隔を0.1mmにして40秒間処理、乾燥後の凝固物の水分率0.6%であった。

(ゴムC)

クローン種GT-1、NH₃0.4wt%処理ラテックスをラテックスセパレーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックスを水でDRC20%まで薄めた後、ギ酸を加えてpHを4.7にして、凝固させ一晩放置したのちに、クラッシャー、クレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、乾燥条件110℃×210分で処理した。乾燥後の凝固物の水分率0.5%であった。

10 (ゴムD)

クローン種GT-1、NH₃0.4wt%処理ラテックスをラテックスセパレーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックスをドラムドライヤー、表面温度135℃でロール間隔を0.3mmにして20秒間処理、乾燥後の凝固物の水分率15.0%であった。この凝固物をクレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、乾燥条件110℃×210分で処理した。乾燥後の凝固物の水分率0.4%であった。

【表 2】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	実施例 3
ゴム A (RSS # 3)	7 0	—	—	—
ゴム B	—	7 0	—	—
ゴム C	—	—	7 0	—
ゴム D	—	—	—	7 0
BR	3 0	3 0	3 0	3 0
カーボンブラック N 1 1 0	5 0	5 0	5 0	5 0
アロマチックオイル	3	3	3	3
樹脂 #2	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤 (6 C) #3	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3
加硫促進剤 (D Z) #4	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8
硫黄	1	1	1	1
遅延剤 (P V I) #5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
MST	3 2	1 1	3 3	2 8
発熱指数	1 0 0	7 9	1 0 2	1 0 6
老化物性指数	4 3	5 2	4 1	5 0

#2: C₅系石油樹脂 (日石ネオポリマー 1 2 0、日本石油化学社製)

#3: N-フェニル-N'- (1, 3-ジメチルブチル) -p-フェニレンジアミン

#4: N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアスルフェンアミド

5 #5: N- (Cyclohexylthio) phthalimide

上記表 2 の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例 3 は、本発明の範囲外となる比較例 5 ~ 7 に較べて、発熱性、耐熱老化性に優れていることが判明した。

10 実施例 3 では、従来例となる比較例 5 の RSS よりも明らかに良い発熱性を示し、さらに長時間での耐熱老化防止化性を有する。このゴムを今までの NR に全置換、若しくは一部置換をすることで、低発熱性、耐熱性を改良することができることが判明した。

〔実施例 4 ~ 8 及び比較例 8 ~ 1 0、本第 2 発明〕

下記表 3 に示される配合組成のゴム組成物を調製した。また、下記表 3 に示されるゴム E ~ K は、下記により調製したものをを用いた。なお、下記表 1 の配合組成の配合単位は「重量部」である。

得られた実施例 4 ~ 8 及び比較例 8 ~ 10 のゴム組成物について、上記方法により、ムーニースコーチタイム (MST) 及び耐熱老化性 (耐熱老化指数) について評価した。

これらの結果を下記表 3 に示す。

[ゴム E ~ K の調製]

(ゴム E)

10 NR (RSS # 3、素練りゴム) を用いた (上記第 1 発明のゴム A に相当)。

(ゴム F)

クローン種 GT-1、NH₃ 0.4 wt % 処理ラテックスをドラムドライヤ、表面温度 135℃ でロール間隔を 0.1 mm にして 40 秒間処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は 0.6 % であった。

15 (ゴム G)

クローン種 GT-1、NH₃ 0.4 wt % 処理ラテックスをラテックスセパレーター SLP-3000 (斎藤遠心機工業製) で回転数 7500 rpm で遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックスをドラムドライヤー、表面温度 135℃ でロール間隔を 0.1 mm にして 40 秒間処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は 0.4 % であった。

(ゴム H)

クローン種 GT-1、NH₃ 0.4 wt % 処理ラテックスをドラムドライヤ、表面温度 135℃ でロール間隔を 0.3 mm にして 20 秒間処理。この時の水分率は 23 % であった。この凝固物をクレーパー (水なし) 3 回通し、シュレッダー (水なし) 1 回通し、バケット式乾燥機で 110℃ × 210 分で処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は 0.5 % であった。

(ゴム I)

クローン種GT-1、NH₃O. 4wt%処理ラテックスをラテックスセパレーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックス（ゴム分量65%）をドラムドライヤー、
5 表面温度135℃でロール間隔を0.3mmにして20秒間処理した。この時の水分率は15%であった。この凝固物をクレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、バケット式乾燥機で110℃×210分で処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は0.4%であった。

(ゴム J)

- 10 クローン種GT-1、NH₃O. 4wt%処理ラテックスをラテックスセパレーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックス（ゴム分量65%）とセラムラテックス（ゴム分量5%）を4：6の割合で混合し、このラテックスをドラムドライヤー、表面温度135℃でロール間隔を0.3mmにして20秒間処理した。この時の
15 水分率は23%であった。この凝固物をクレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、バケット式乾燥機で110℃×210分で処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は0.7%であった。

(ゴム K)

- クローン種GT-1、NH₃O. 4wt%処理ラテックスをラテックスセパレーターSLP-3000（斎藤遠心機工業製）で回転数7500rpmで遠心分離し、この時得られた濃縮ラテックス（ゴム分量65%）とセラムラテックス（ゴム分量5%）を2：8の割合で混合し、このラテックスを薄膜蒸留乾燥機で、
20 135℃、2分間で乾燥させ凝固物を得た。この時の水分率は8%であった。この凝固物をクレーパー（水なし）3回通し、シュレッダー（水なし）1回通し、
25 バケット式乾燥機で110℃×210分で処理した乾燥後の凝固物。乾燥後の凝固物の水分率は0.8%であった。

【表 3】

	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ゴム E	100	—	—	—	—	—	—	—
ゴム F	—	100	—	—	—	—	—	—
ゴム G	—	—	100	—	—	—	—	—
ゴム H	—	—	—	100	—	—	—	—
ゴム I	—	—	—	—	100	—	—	—
ゴム J	—	—	—	—	—	100	—	70
ゴム K	—	—	—	—	—	—	50	—
IR2200*1	—	—	—	—	—	—	50	30
カーボンブラック N110	50	50	50	50	50	50	50	50
アロマチックオイル	3	3	3	3	3	3	3	3
樹脂*2	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 (6C) *3	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤 (DZ) *4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1
遅延剤 (PVI) *5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
MST	31	8	14	19	27	25	28	28
老化物性指数	43	52	48	51	48	50	49	49

*1: イソブレンゴム (ジェイエスアール社製)

*2: C₅系石油樹脂 (日石ネオポリマー120、日本石油化学社製)

*3: N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル) -p-フェニレンジアミン

*4: N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアスルフェンアミド

*5: N-(Cyclohexylthio) phthalimide

上記表 3 の結果から明らかなように、本第 2 発明範囲となる実施例 4～8 は、本第 2 発明の範囲外となる比較例 8～10 に較べて、耐熱老化性を維持しながらスコーチ性を改良できることが判明した。

比較例を具体的にみると、比較例 8 は、従来の NR (RSS # 3、素練りゴム) を用いたものであり、耐熱老化性に劣り、比較例 9 は、天然ゴムラテックスをドラムドライヤで乾燥したものであり、この場合は、スコーチ性が悪く、比較例 10 は遠心分離した濃縮天然ゴムラテックスをドラムドライヤで乾燥したものであり、この場合も、未だスコーチ性が悪いことが判る。

これに対して、実施例 4 は、天然ゴムラテックスをドラムドライヤで蒸発凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴムを用いたものであり、実施例 5 は、遠心分離した濃縮天然ゴムラテックスを凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴムを用いたものであり、実施例 6 は、遠心分離した濃縮ラテックスをセラムラテックスを混合して凝固させた後クラム化して更に乾燥した天然ゴムであり、実施例 7 は、上記ゴムを IR ゴムにブレンドした例であり、実施例 8 は、セラムラテックス分が多い混合した濃縮ラテックスからの天然ゴムを IR ゴムにブレンドとした例であり、これらの場合には、初めて耐熱老化性を維持しながらスコーチ性を改良できることが判る。

産業上の利用可能性

以上のように、本第 1 発明によれば、今まで悪影響を与えていた加硫スコーチ性などの成分を減らして、天然ゴムの物性を最大限に発揮せしめると共に、天然ゴム中に取り込まれずにきた老化防止成分などの有用な成分である天然ゴムのしょう液（漿液、セラム成分）を含むゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物及び該ゴム成分含有凝固物の製造方法が提供されることとなる。

また、本第 2 発明によれば、天然ゴム中に取り込まれずにきたセラム液（天然ゴム漿液）に含まれる長時間の耐熱老化性改良成分を維持させながら加硫速度を

速くする成分をより減らして、優れた特性を有する天然ゴム混合物を含むゴム成分を配合したゴム組成物、及び、上記特性を有する天然ゴム混合物となるゴム成分凝固物の製造方法が提供されることとなる。

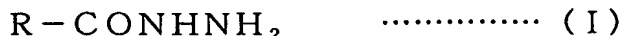
請 求 の 範 囲

1. ゴム成分を配合してなり、該ゴム成分が、天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも一種からなる成分（A）と、天然ゴムラテックスを遠心分離することにより得られる天然ゴムのしょう液を乾燥し、凝固させることにより得られる
- 5 ゴム成分含有凝固物からなる成分（B）とを含有することを特徴とするゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。
2. 前記成分（A）が、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンゴムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のゴム成分含有
- 10 凝固物を配合したゴム組成物。
3. 前記成分（B）の量が全ゴム成分の0.5重量%～40重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。
4. 前記成分（A）がスチレンーイソプレン共重合体ゴムであり、さらに、ア
- 15 ミン系の老化防止剤を配合することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物を配合したゴム組成物。
5. 天然ゴムを含むゴム成分を配合してなり、該天然ゴムの少なくとも一部が天然ゴムラテックスを90℃以上で凝固させた後、クラム化し、更に乾燥することにより得られる天然ゴム混合物〔成分（C）〕であることを特徴とするゴム組
- 20 成物。
6. 前記ゴム成分が、更にジエン系合成ゴムを含んでなることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のゴム組成物。
7. 前記ジエン系合成ゴムが、イソプレンゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請
- 25 求の範囲第5項又は第6項に記載のゴム組成物。
8. 前記成分（C）の量が全ゴム成分の0.5重量%～100重量%であるこ

とを特徴とする請求の範囲第 5 項～第 7 項の何れか一つに記載のゴム組成物。

9. 前記成分 (C) に、更に天然ゴム用恒粘度剤を添加してなる請求の範囲第 5 項～第 8 項の何れか一つに記載のゴム組成物。

10. 前記天然ゴム用恒粘度剤が、下記一般式 (I) で表わされるヒドラジド
5 化合物であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載のゴム組成物。



(ただし、式 (I) 中の R は、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、アリール基を示す。)

11. 天然ゴムラテックスを遠心分離する工程と、得られたしょう液を凝固さ
10 せる工程と、凝固させたしょう液を乾燥する工程とを有するゴム成分含有凝固物
の製造方法。

12. 天然ゴムラテックスを蒸発凝固させる工程と、得られた凝固物をクラム
化する工程と、クラム化した凝固物を乾燥する工程とを有するゴム成分含有凝固
物の製造方法。

15 13. 前記凝固工程が、薄膜蒸留乾燥機、ドラムドライヤ、ベルト乾燥機のい
ずれかを用いて行なわれることを特徴とする請求の範囲第 11 項又は第 12 項に
記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

14. 前記凝固工程が、90℃以上で行なわれることを特徴とする請求の範囲
第 11 項～第 13 項の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物の製造方法。

20 15. 前記乾燥工程がバケット式乾燥機又はベルト式乾燥機を用いて行なわれ
ることを特徴とする請求の範囲第 11 項～第 14 項の何れか一つに記載のゴム成
分含有凝固物の製造方法。

16. 更に、クレーパー工程及び／又はシュレッダー工程を有することを特徴
とする請求の範囲第 11 項～第 15 項の何れか一つに記載のゴム成分含有凝固物
25 の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L7/00, C08L9/00, C08K5/00, C08K5/17, C01C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-9/10, C08C1/00-1/16, C08J3/00-3/16, C08K5/00, C08K5/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-165637 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 June, 1989 (29.06.89), Claims (Family: none)	1-4 11,13-16
X Y	JP 62-22837 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 31 January, 1987 (31.01.87), Claims & GB 2178044 A	1-3 11,13-16
X Y	Edited by The Society of Rubber Industry, Japan "Gomu Kogyo Binran", Maruzen Shuppan Kabushiki Kaisha, 20 February, 1949 (20.02.49), page 19	5,8,12,14 6-7,9-10, 13,15-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2003 (09.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05197

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-322004 A (Kao Corp.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. No. [0017]; examples & EP 624601 A & US 5585459 A	5, 8, 12, 14 6-7, 9-10, 13, 15-16
Y	JP 2001-342261 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	6-7
Y	JP 2001-354703 A (Bridgestone Corp.), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims (Family: none)	9-10
Y	JP 11-71409 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims & US 6025451 A	11, 13-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05197

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- I. Claims 1-4 and 11, and parts of claims 13-16 referring to claim 11 relate to a rubber-containing coagulum obtained by subjecting a serum of a natural rubber latex to coagulation and drying.
 - II. Claims 5-10 and 12, and parts of claims 13-16 referring to claim 12 relate to a rubber-containing coagulum obtained by coagulating a natural rubber latex by evaporation and drying the obtained coagulum.
- The two groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L7/00、C08L9/00、C08K5/00、C08K5/17、
C01C1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L7/00-9/10、C08C1/00-1/16、C08J3/00-3/16、
C08K5/00、C08K5/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 1-165637 A (横浜ゴム株式会社) 1989. 0 6. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4 11, 13-16
X Y	J P 62-22837 A (横浜ゴム株式会社) 1987. 0 1. 31, 特許請求の範囲 & GB 2178044 A	1-3 11, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	社団法人日本ゴム協会編, ゴム工業便覧, 丸善出版株式会社, 昭和 24年2月20日, p. 19	5, 8, 12, 14 6-7, 9-10, 13, 15-16
X Y	JP 6-322004 A (花王株式会社) 1994. 11. 2 2, 特許請求の範囲、【0017】段落、実施例 & EP 624601 A1 & US 5585459 A	5, 8, 12, 14 6-7, 9-10, 13, 15-16
Y	JP 2001-342261 A (住友ゴム工業株式会社) 20 01. 12. 11, 特許請求の範囲、【0013】段落 (ファミリーなし)	6-7
Y	JP 2001-354703 A (株式会社ブリヂストン) 20 01. 12. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9-10
Y	JP 11-71409 A (住友ゴム工業株式会社) 1999. 03. 16, 特許請求の範囲 & US 6025451 A	11, 13-16

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

I. 請求の範囲1-4、11、13-16の請求の範囲11を引用する部分は、天然ゴムラテックス漿液を凝固、乾燥させたゴム成分含有凝固物に関するものである。

II. 請求の範囲5-10、12、13-16の請求の範囲12を引用する部分は、天然ゴムラテックスを蒸発凝固させ、凝固物を乾燥させるゴム成分含有凝固物に関するものである。

そして、これら2つの発明群が単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。